



FACOLTÀ DI FARMACIA

Chimica Fisica

II modulo

Introduzione



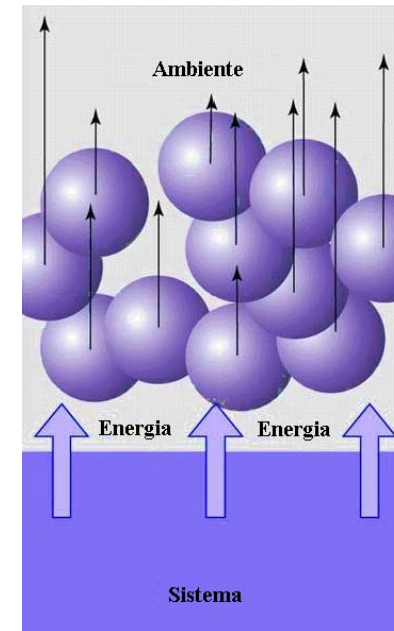
“bene, fa ancora freddo”

C. A. Mattia

Lavoro



- Simbolo: w
- Il lavoro è energia ordinata che può essere utilizzata per sollevare un peso nell'ambiente.
- Non può essere immagazzinata come lavoro.
- Esiste **solamente** durante il processo in cui viene eseguito il lavoro.



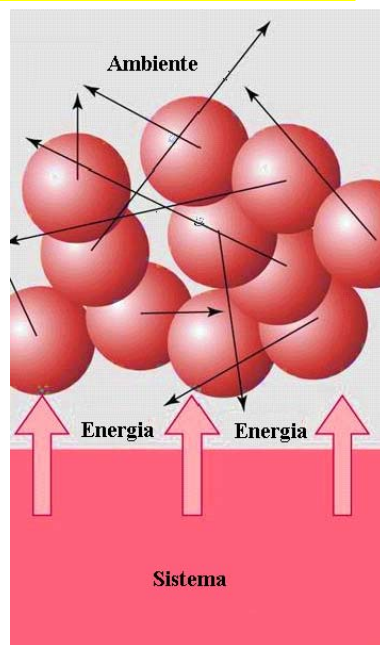
C. A. Mattia

2

Calore



- Simbolo: q
- Il calore è energia disordinata che viene trasferita tra sistema e ambiente per ristabilire l'equilibrio termico.
- Non può essere immagazzinato come calore.
- Esiste **solamente** durante il processo in cui viene scambiato.



C. A. Mattia

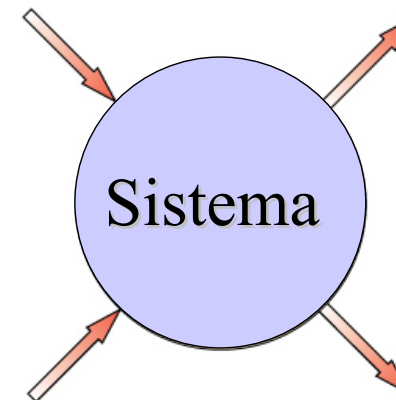
3

Sistema e ambiente



q = trasferimento di calore endotermico (in entrata)

$-q$ = trasferimento di calore esotermico (in uscita)



w = trasferimento di lavoro (in entrata)

$-w$ = trasferimento di lavoro (in uscita)

C. A. Mattia

4

Prima legge della termodinamica



- Nonostante il calore e il lavoro non siano delle funzioni di stato, sperimentalmente si osserva che la loro somma è una variazione di una funzione di stato chiamata **energia interna**.

$$\Delta U = q + w$$

C. A. Mattia

$$\Delta U = q + w$$



- Il primo principio della termodinamica racchiude più osservazioni sperimentali:
 - calore e lavoro sono equivalenti.
 - esiste una funzione di stato chiamata U che rappresenta l'**energia interna** del sistema.
 - se il sistema è isolato, $q = w = 0$, per cui $\Delta U = 0$; l'energia si conserva.
- Si usa il simbolo Δ per indicare la variazione di una funzione di stato. Non scriviamo Δq o Δw .

C. A. Mattia

6

Corollario



L'intero universo è un sistema isolato.

L'energia dell'universo è costante.

C. A. Mattia

7

Il primo principio (forma differenziale)



- Spesso è utile considerare dei cambiamenti infinitesimi su un sistema, invece di cambiamenti finiti.
- Il primo principio $\Delta U = q + w$ in forma differenziale diventa

$$dU = dq + dw$$

e si legge il differenziale dell'energia interna è uguale al differenziale del calore più il differenziale del lavoro.

C. A. Mattia

8

Capacità termica a volume costante



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Derivata parziale dell'energia interna rispetto alla temperatura a volume costante.

C_V : Capacità termica a volume costante

$$C_{V,m}$$

Capacità termica **molare** a volume costante

- Grande $C_V \Rightarrow$ piccolo aumento di T per tanto calore scambiato.

Entalpia



- L'entalpia si definisce come

$$H = U + pV$$

- L'entalpia è una **funzione di stato** in quanto somma di funzioni di stato.
- Una volta era chiamata contenuto di calore.
- $\Delta H = H_f - H_i$
- **Calcolando la variazione infinitesima**

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Seconda legge della termodinamica



- Kelvin-Plank
 - Nessun processo può, come **solo** risultato, prendere calore da un serbatoio e convertirlo **completamente** in lavoro.
- Clausius
 - È **impossibile** un trasferimento spontaneo di calore da un corpo freddo ad uno caldo.

Sono affermazioni di impossibilità

Seconda legge della termodinamica



- È una **legge** probabilistica.
 - È molto **improbabile** che tutte le molecole d'aria vadano nello stesso istante nell'angolo della stanza, e io muoia soffocato.
- **Richiede un'analisi del concetto di probabilità di una distribuzione di materia e energia, e una grandezza per misurarla quantitativamente:**

ENTROPIA

$$dS = dq_{rev}/T$$



L'entropia di un sistema isolato durante un processo spontaneo aumenta.

$$\Delta S_{tot} > 0$$



- L'entropia (S) è una funzione di stato.
- $DStot = DSSis + DSamb$.
- Se $DStot$ è positivo il processo è spontaneo.
- Se $DStot$ è negativo, il processo è spontaneo nella direzione opposta.

In un processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta sempre

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

Integrale definito di f(x) in dx fra (gli estremi di integrazione) a e b.

$$\int_a^b f(x) dx$$

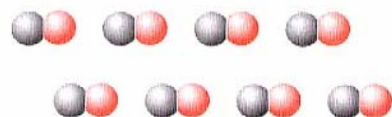


$$S_0 = k \ln W$$

$$R = k N_A$$

W = MOLTEPLICITÀ

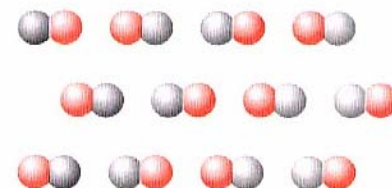
Disposizione perfetta (ordinata) di molecole di monossido di carbonio in un cristallo.



$$W = 1$$

$$S_0 = 0$$

Disposizione imperfetta (disordinata).

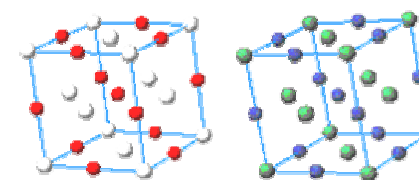


$$W > 1$$

$$S_0 > 0$$



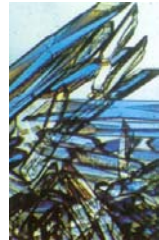
- Per $T = 0$, tutto il moto termico si è smorzato, e in cristallo perfetto gli atomi o gli ioni formano un reticolo regolare ed uniforme.
- Vi è un solo modo per ottenere questo arrangiamento
- $S_0 = k \ln(W) = k \ln(1) = 0$



III legge della termodinamica



l'entropia di un cristallo perfetto a 0 K è 0.



A differenza delle entalpie, le entropie hanno una scala assoluta, grazie alla terza legge.

Energia di Gibbs



- $dH - T dS \leq 0$
 - Se $S = \text{costante}$, H viene minimizzato
 - Se $H = \text{costante}$, S viene massimizzato
- Introduciamo la funzione

$$G = H - TS$$

- G = energia di Gibbs (energia libera)
- A temperatura costante

$$dG = dH - T dS - \cancel{S dT} = dH - T dS$$

Energia di Gibbs



- Se il sistema cambia a T e p costanti,

$$dG_{p,T} = dH - T dS \leq 0$$

- All'equilibrio $dG_{p,T} = 0$
- Per una variazione finita, a T e p costanti

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \Delta S$$

- Se il processo è spontaneo

$$\Delta G < 0$$

- All'equilibrio

$$\Delta G = 0$$

Energia di Gibbs e universo



Se p e T sono costanti

$$\Delta G < 0 \iff \Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Se p e T **non** sono costanti, G è ugualmente definita, ma ΔG **non** rappresenta più la variazione di entropia dell'universo.

Energia di Helmholtz



- A volume costante: $dq = dU$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad dU - TdS \leq 0$$

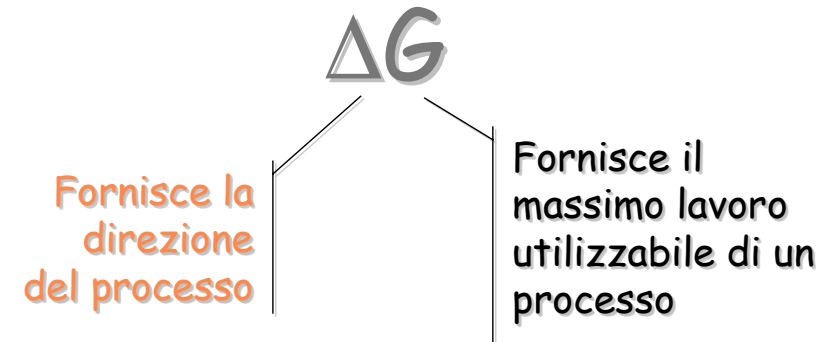
- Introduciamo la funzione di Helmholtz

$$A = U - TS$$

- A temperatura costante

$$dA = dU - T dS - S dT = dU - T dS$$

Importanza di ΔG



Energia di Gibbs e spontaneità



Poichè $G = H - TS$

La variazione finita di G è $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

A Temperatura e pressione costante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- $\Delta G < 0$ - processo spontaneo
- $\Delta G > 0$ - processo non spontaneo (spontaneo nella direzione opposta)
- $\Delta G = 0$ - sistema in equilibrio

Contributi al ΔG

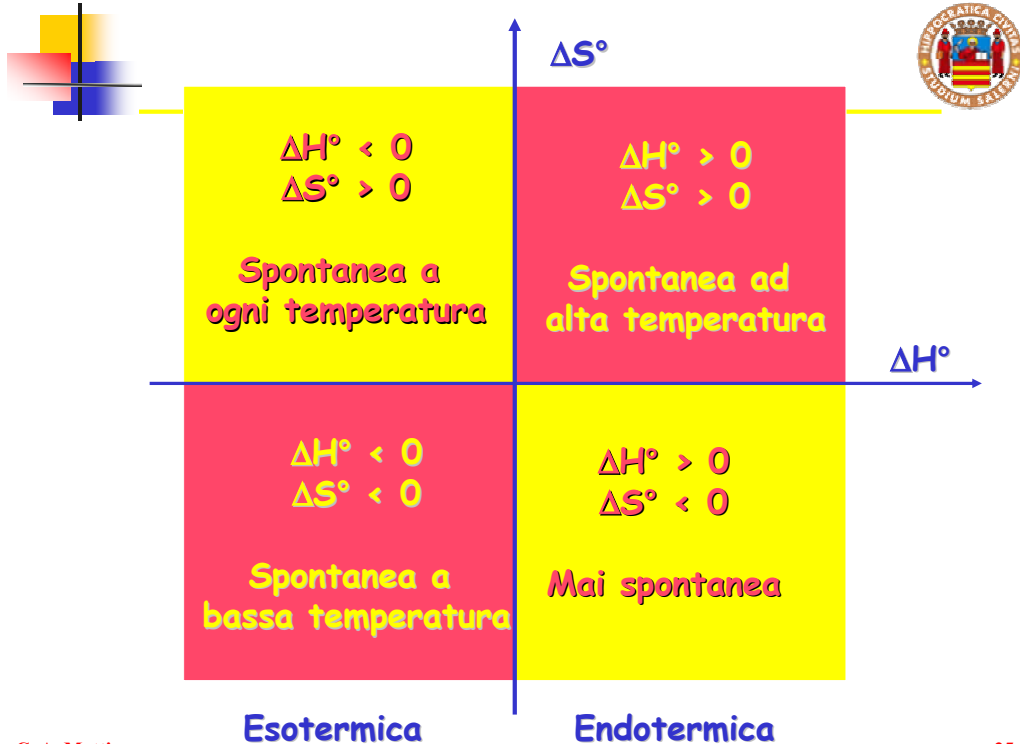


- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
- Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs:

- Entropico (ΔS)
- Entalpico (ΔH)

ΔH ΔS ΔG

-	+	-	Processo spontaneo per ogni T
-	-	?	Processo spontaneo a basse T
+	+	?	Processo spontaneo ad alte T
+	-	+	Processo mai spontaneo per qualsiasi T



Energia di Gibbs standard di formazione

- Il $\Delta_r G^\circ$ si può esprimere in funzione delle energie di Gibbs di formazione.

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta_f G^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta_f G^\circ(\text{reagenti})$$

$\Delta_f G^\circ$ è l'energia di Gibbs standard per la formazione di un composto a partire dagli elementi nei loro stati standard.

Il potenziale chimico

- Il potenziale chimico è $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$
- Per una sostanza pura $\mu = G_m$
- Per un gas ideale $\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$

Equilibrio $A \rightleftharpoons B$

- Consideriamo la reazione $A \rightleftharpoons B$.
- Supponiamo che una quantità infinitesima $d\xi$ di A si trasformi in B .
- Allora
 - $dn_A = -d\xi$ (negativo perché si consuma)
 - $dn_B = d\xi$ (positivo perché si crea)
- ξ è il grado di avanzamento della reazione (e si misura ovviamente in moli)

- Calcoliamo ora la variazione infinitesima di energia di Gibbs, tenendo conto che ora G è anche funzione della composizione

$$dG(T, p, n_A, n_B) =$$

~~$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right) dn_B$$~~

\downarrow \downarrow
 μ_A μ_B

p e T costanti

- Per la reazione $A \rightleftharpoons B$,

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_B = \mu_A$$

- Tenendo conto che il potenziale chimico dipende dalla composizione, dalla pressione e dalla temperatura, possiamo calcolare la composizione all'equilibrio.
- $\Delta_r G > 0$ reazione endoergonica.
- $\Delta_r G < 0$ reazione esoergonica.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Reazioni generiche

- Per un sistema reale o un componente di una soluzione, definiamo l'**attività** a (l'effettiva concentrazione termodinamica che tiene conto del comportamento reale) con la relazione

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

- In generale l'attività sarà legata alla concentrazione dalla relazione

$$a_i = \gamma_i [i]$$

γ è il coefficiente di attività.

Costante d'equilibrio

Per una generica reazione



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

La costante è collegata alla K_c dalla relazione

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_c \cdot K_\gamma$$

Definizione velocità di reazione

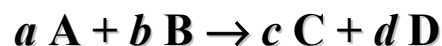


$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

In generale:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

C. A. Ma

33

Legge cinetica



$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{C}]^p [\text{D}]^q$$

costante di velocità

ordine di reazione
(empirico)

$$m + n + p + q = \text{ordine totale di reazione}$$

Per molte reazioni la velocità non dipende dalla concentrazione dei prodotti.

C. A. Mattia

34

Legge empirica



semberebbe ragionevole che:

velocità di reazione \propto probabilità che i reagenti s'incontrino



perché la legge cinetica non è così?



C. A. Mattia

35

Meccanismo



$$v = k_{\text{osservata}} [\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

Questa reazione (come la maggior parte) avviene attraverso una sequenza di reazioni elementari. Un'ipotesi di stadi elementari prende il nome di meccanismo.



se $k_1 \ll k_2$ allora $k_{\text{osservata}} \approx k_1$

C. A. Mattia

36

Equilibrio chimico



all'equilibrio $v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}}$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = K$$

Effetto della temperatura



Energia di attivazione

$$-\frac{E_a}{RT}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fattore preesponenziale

Orientazione
Massa ridotta delle specie
Distanza dei nuclei
ecc ecc ...

Reazioni elementari



- Per un singolo stadio di una reazione (reazione elementare) la velocità della reazione dipende solo dalla concentrazione dei reagenti elevati al loro coefficiente stechiometrico che prende il nome di **molecolarità**.
- La dipendenza dalla temperatura è descritta, in prima approssimazione, dalla legge di Arrhenius.
- In ogni caso la velocità aumenta sempre all'aumentare della temperatura.
- L'insieme delle reazioni elementari formano il meccanismo.

Legge di distribuzione di Boltzmann



$k \equiv$ costante di Boltzmann (R/N_A)

$\eta_i \equiv$ numero particelle stato i esimo

$\eta_0 \equiv$ numero particelle stato fondamentale

$$\eta_i = \eta_0 e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$\text{Probabilità } P_i = \frac{\eta_i}{N} = e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} / \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

$$\text{Funzione di ripartizione } z = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

Funzione di ripartizione



$$z = \sum_{\text{stati}} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad z = \sum_{\text{livelli}} \omega_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad Z = \sum_{\substack{\text{livelli} \\ \text{система}}} W_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Per un sistema AB formato dalle due particelle A e B, se $\epsilon_{AB} = \epsilon_A + \epsilon_B$ (particelle indipendenti), si avrà:

$$Z_{AB} = z_A z_B$$

In generale per particelle indipendenti

$$Z = \prod z_i$$

e per N particelle uguali

$$Z = z^N$$

Se le particelle sono indistinguibili

$$Z \approx z^N / N!$$

Funzioni termodinamiche



$$-kT \ln Z \equiv A$$

$$kT (\ln Z / dT)_V + k \ln Z \equiv S$$

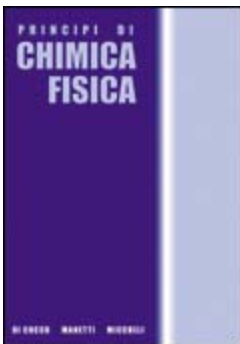
$$kT (\ln Z / dV)_T \equiv p$$

$$kT^2 (\ln Z / dT)_V \equiv U$$

Testi consigliati



Principi di Chimica Fisica



Autore: **Di Cocco - Manetti - Micchelli**

Edizione: **I / 2002**

N. pagine: **200 BN**

Prezzo: euro **14,00**

"A cura di: **Maria Enrica Di Cocco Cesare Manetti Alfredo Miccheli** Università degli Studi di Roma "La Sapienza""

EdiSES Napoli

Testi consigliati



ATKINS Peter

ELEMENTI DI CHIMICA FISICA

Seconda edizione p.464 Euro 46,50

Trad. di C. Galli, 349 i., 1999

Zanichelli editore Bologna



CHANG Raymond

CHIMICA FISICA

Volume 1, p.480 Euro 48,00

Volume 2, p.384 Euro 42,00

Trad. di G. Castronuovo, 513 ill., 2003

Zanichelli editore Bologna



ATKINS Peter William
DE PAULA Julio



CHIMICA FISICA

**Quarta edizione italiana
condotta sulla settima edizione
americana**

volume unico p.1136 Euro 97,00

Trad. di M. Guardo, 1070 i., 2004,

Zanichelli editore Bologna